

ванием контактного поверхностного соединения между  $\text{Me}^{2+} (\text{Me}^{3+})\text{WO}_4$  и  $\text{WO}_3$ . Образующееся на межфазной границе « $\text{Me}^{2+} (\text{Me}^{3+})\text{WO}_4 \mid \text{WO}_3$ » соединение является  $\text{O}^{2-}$ -ионным проводником и, кроме того, проявляет высокую поверхностную подвижность.

1. Нейман А.Я. // Ж.физической химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2119
2. Е.Коньшева, А.Нейман // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 4. С. 419

*Авторы признательны А.Я. Нейману за постановку задачи и помощь в обсуждении результатов.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№04-03-32614)*

## ИНДУЦИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ТВЕРДОФАЗНЫЙ ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ $\text{MoO}_3/\text{PbMoO}_4/\text{MoO}_3$

*Куликова Т.Е..*

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Ранее было известно, что внешнее электрическое поле резко меняет скорость твердофазных реакций  $\text{MoO}_3$  с оксидами других металлов, а также и то, что  $\text{MoO}_3$  способен распространяться по поверхности многих оксидных подложек без наложения внешнего поля. В связи с этим представлялось интересным изучить влияние электрического поля на твердофазное растекание  $\text{MoO}_3$  по внешней поверхности монокристалла  $\text{PbMoO}_4$ .

Исследование проводили в ячейке типа (+) Pt /  $\text{MoO}_3/\text{PbMoO}_4/\text{MoO}_3/\text{Pt}$  (-) (1). В работе использовались бруски монокристалла  $\text{PbMoO}_4$  10х5х5 мм, поверхность которых подвергалась полировке и обработке этиловым спиртом. Таблетки диффузанта  $\text{MoO}_3$  размером 8х2 мм были спрессованы и отожжены при  $T=600^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Изменение поверхности монокристаллов  $\text{PbMoO}_4$  фиксировали как визуально, так и с помощью оптических микроскопов МБС-9 (увеличение до 56 раз) и Олимпус (увеличение до 600 раз). Фазовый состав поверхности исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Дрон-4,0 в  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучении и комбинационного рассеяния (КР) на рамановском микроскопе-спектрометре Н-1000 ( $\lambda=514$  нм). При пропускании тока через ячейку (1) прикладывали напряжение от 0 до 300 В при  $T=600^\circ\text{C}$  и времени эксперимента до  $\tau=25$  ч.

В отсутствии поляризации визуальных изменений не наблюдалось – поверхность монокристалла после опыта не изменялась. При подаче электрического поля напряжением от 50В и выше фиксировали помутнение полированной поверхности монокристалла как со стороны (+), так и со стороны (-). Однако, наиболее ярко изменение поверхности прояв-

лялось при 300V, вследствие чего в дальнейшем использовали именно эту величину напряжения, варьируя время от 5 до 25 часов. Интенсивность помутнения увеличивалась со временем эксперимента. После опытов поверхности монокристаллов изучили методом РФА, показавшим отсутствие на поверхности  $\text{PbMoO}_4$  фазы  $\text{MoO}_3$ . Однако при этом были получены рентгенограммы явно соответствующие поликристаллическому, а не монокристаллическому  $\text{PbMoO}_4$ , что можно объяснить разрушением монокристалла в электрическом поле при контакте с  $\text{MoO}_3$ , т.е. диспергированием монокристалла. Для подтверждения данного предположения были проведены опыты по пропусканию электрического тока через брусок монокристалла в отсутствии диффузанта  $\text{MoO}_3$  в ячейке (-)  $\text{Pt/PbMoO}_4/\text{Pt}$  (+) (2), в результате которых не зафиксировали разрушение кристаллов, что позволяет предположить следующую причину деструкции монокристалла - индуцированное полем распространение  $\text{MoO}_3$  по поверхности и дислокациям  $\text{MoO}_3$ . Для уточнения фазового состава поверхности  $\text{PbMoO}_4$  образцы исследовали методом КР, который подтвердил однофазность боковых поверхностей  $\text{MoO}_3$  после опытов, но зафиксировал наличие  $\text{MoO}_3$  на торцах монокристаллов. Это указывает на преимущественное распространение  $\text{MoO}_3$  не по открытым боковым поверхностям кристалла, а по протяженным структурным несовершенствам—дислокациям, микротрещинам, проникающим от торцов вглубь монокристалла.

Далее, для понимания процессов, сопровождающих разрушение монокристалла, были проведены измерения сопротивления ( $R_{\infty}$ ) и разности потенциалов (E) на ячейке при отключении поляризации. Во всех случаях наблюдали плавное уменьшение данных характеристик, что указывает на электрохимическое поведение системы. Наличие зависимости E от времени при  $U=0$  указывает на то, что один из брикетов  $\text{MoO}_3$  в ходе процесса оказывается более электроактивным, чем другой, в результате чего при отключении поляризации их химические потенциалы стремятся выровняться. Как было показано ранее, в процессах с участием  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  данные оксиды в электрическом поле переносятся в анионной форме. Это позволяет предположить, что под действием поля  $\text{MoO}_3$  с катодной поверхности  $\text{PbMoO}_4$  проникает по микротрещинам и дислокациям в глубь монокристалла, в результате чего происходит адсорбционное понижение прочности подложки. Данное явление известно как твердофазный эффект Ребиндера. В результате большей активности  $\text{MoO}_3$  на (+) стороне  $\text{PbMoO}_4$  при снятии поляризации система стремится выровнять активности  $\text{MoO}_3$  на противоположных концах монокристалла, в результате чего  $\text{MoO}_3$ , движущийся в сторону анода, возвращается обратно, но уже по созданным при движении в поле пространственным несовершенствам, что приводит к уменьшению  $R_{\infty}$ .

Таким образом, полученные результаты являются подтверждением индуцированного электрическим полем твердофазным эффектом Ребиндера.

*Автор признателен А.Я. Нейману за постановку задачи и помощь в обсуждении результатов.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№04-03-32614)*

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ $\{Al_2O_3-Bi_2O_3\}$

*Танская А.В.*

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Нанокристаллические материалы и нанотехнологии — одно из быстро развивающихся и востребованных направлений современной науки. Малые частицы и наноразмерные элементы используются для производства передовых технических материалов. Например, в авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы.

В настоящей работе мы поставили задачу выяснения особенностей взаимодействия нано- $Al_2O_3$  с оксидом висмута,  $Bi_2O_3$ .

Основное внимание уделено обнаруженному нами ранее эффекту «стабилизации низкотемпературной модификации  $\alpha-Bi_2O_3$  в смеси с наноразмерным  $Al_2O_3$ ».

Электропроводность смесей порошков была измерена на переменном токе двухконтактным методом и использованием моста переменного тока. Все эксперименты по измерению сопротивления смесей были проведены со скоростью нагрева-охлаждения  $10^\circ/\text{мин}$ . Индивидуальные нано- и микроразмерные оксиды и их эквимольные смеси были обработаны в ультразвуковом дезинтеграторе УЗДН (10 кГц, 1 ч) в среде этилового спирта, и затем спрессованы в диски ( $\varnothing 10 \times 2$  мм) под давлением  $2000 \text{ кг/см}^2$ . Отметим, что в системе  $Bi_2O_3:Al_2O_3$ , концентрация, выраженная в мольных процентах близка к концентрации, выраженной в объемных процентах.

На данном этапе работы выяснено, что происходит не стабилизация  $\alpha-Bi_2O_3$ , а маскировка  $\alpha \rightarrow \delta$ -перехода  $Bi_2O_3$  в его смеси с наноразмерным оксидом  $Al_2O_3$ . Переход происходит при обычной температуре  $730^\circ\text{C}$  (ВТРФА, ДСК), но не проявляется на кривой зависимости проводимости от температуры. РФА и ВТРФА съемка показали, что переход  $\alpha \rightarrow \delta$  происходит, но линии образовавшейся  $\delta$ -фазы трудно индицируются на фоне маловыраженного, размытого спектра порошка нано-оксида  $Al$  и